

特開平7-230824

(43) 公開日 平成7年(1995)8月29日

(51) Int.Cl.⁴

H 0 1 M 10/40

識別記号

A

庁内整理番号

P 1

技術表示箇所

審査請求 未請求 請求項の数 1 書面 (全 4 頁)

(21) 出願番号 特願平6-59728

(22) 出願日 平成6年(1994)2月18日

(71) 出願人 000004282

日本電池株式会社

京都府京都市南区吉祥院西ノ庄猪之馬場町
1番地

(72) 発明者 吉田 浩明

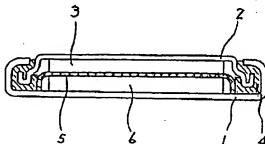
京都市南区吉祥院西ノ庄猪之馬場町1番地
日本電池株式会社内

(54) 【発明の名称】 非水電解液電池

(57) 【要約】

【目的】 非水電解液電池の問題である貯蔵性能低下の防止を図る。

【構成】 負極と、正極と、溶媒と溶質とを主成分とする非水電解液とを備える電池において、前記溶媒がエチル、n-プロピル、イソプロピル、n-ブチル、sec-ブチル、イソブチル、t-ブチルから選ばれるアルキル基を有する非対称非環状スルホンを含む。



1

【特許請求の範囲】

【請求項1】 負極と、正極と、溶媒と溶質とを主成分とする非水電解液とを備える電池であって、前記溶媒が化1で表される非対称の非環状スルホン含有していることを特徴とする非水電解液電池。

【化1】



ただし、化1中、RおよびR'は各独立して、メチル、エチル、n-プロピル、イソプロピル、n-ブチル、sec-ブチル、イソブチル、t-ブチルから選ばれるアルキル基である。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】本発明は、電子機器の駆動用電源もしくはメモリ保持電源としての高エネルギー密度でかつ高い信頼性を有するリチウム電池に関するものである。

【0002】

【従来の技術とその問題】電子機器の急激なる小形軽量化に伴い、その電源である電池に対して小形で軽量かつ高エネルギー密度で、更に繰り返し充放電が可能な二次電池の開発への要求が高まっている。これら要求を満たす二次電池として、非水電解液二次電池が最も有望である。

【0003】非水電解液二次電池の正極活性物質には、二硫化チタンをはじめとしてリチウムコバルト複合硫化物、スピネル型リチウムマンガニ酸化物、五硫化バナジウムおよび三酸化モリブデンなどの種々のものが検討されている。なかでも、リチウムコバルト複合硫化物(LiCoO₂)およびスピネル型リチウムマンガニ酸化物(LiMn₂O₄)は、4V(L/Li⁺)以上のきわめて高い電位で充放電を行うため、正極として用いることで高い放電電圧を有する電池が実現できる。

【0004】非水電解液二次電池の負極活性物質は、金属リチウムをはじめとしてリチウムの浸食・放出が可能なLi-A1合金や炭素材料など種々のものが検討されているが、なかでも炭素材料は、安全性が高くかつサイクル寿命の長い電池が得られるという利点がある。

【0005】しかし、この種電池において、卑な電位を有するリチウムを負極活性物質とする一方、正極では高い電位を有する金属酸化物を用いるため、負極、正極それぞれにおいて電解液が分解されやすい状況にある。従って、電解液の選択においてこれらの点を考慮した構成とすることが必要不可欠であり、種々の電解液を用いることが提案されてきた。それらの大部分は、溶媒としてプロピレンカーボネート、エチレンカーボネート、7-ブ

チロラクトン、スルホランなどの高誘電率溶媒に1, 2-ジメトキシエタン、ジメチルカーボネート、エチルメチルカーボネート、ジエチルカーボネートなどの低粘度溶媒を混合したものである。

【0006】一方、溶質としては、過塩素酸リチウム、トリフルオロメタンスルホン酸リチウム、六フッ化燐酸リチウムなどが一般に用いられている。なかでも六フッ化燐酸リチウムは、安全性が高くかつ溶解させた電解液のイオン導電率が高いという理由から近年盛んに用いられるようになってきている。

【0007】しかしながら上述のような電解液を用いても、高温で長時間電池を貯蔵すると負極、正極それぞれにおいて電解液が分解され、電池性能が著しく低下するという問題があった。

【0008】

【課題を解決するための手段】本発明は、負極と、正極と、溶媒と溶質とを主成分とする非水電解液とを備える電池であって、前記溶媒に化1で表される非対称の非環状スルホン含有することで上記問題を解決するものである。

【0009】

【化1】ただし、化1中、RおよびR'は各独立して、メチル、エチル、n-プロピル、イソプロピル、n-ブチル、sec-ブチル、イソブチル、t-ブチルから選ばれるアルキル基である。

【0010】

【作用】前述した如く、この種電池では電解液の分解反応が生じやすく、これが電池性能を劣化させる主因となっていることが考えられる。しかしながら溶媒に非対称の非環状スルホンを用いること、保存特性にすぐれ、サイクル特性も良好な電池が得られることを見出し、本発明を完成するに至った。すなわち電解液の溶媒に非対称の非環状スルホンを用いること、それ自体化学的に安定であるため分解反応が起こりにくくなると考えられる。また、非対称の非環状スルホンは対称の非環状スルホンに比べ、電解液の凝固点が低下する傾向にあるため使用温度範囲が広がるという特徴を有する。

【0011】

【実施例】以下に、好適な実施例を用いて本発明を説明する。

【0012】正極は、リチウムコバルト複合硫化物(LiCoO₂)と導電剤としてのカーボン粉末および結着剤としてのフッ素樹脂粉末とを90:3:7の重量比で十分混合したのち、加圧成型したものである。負極は、黒鉛と結着剤としてのフッ素樹脂粉末とを91:9の重量比で十分混合したのち、加圧成型したものである。

【0013】図1は、電池の縦断面図である。この図において1は、ステンレス(SUS316)鋼板を打ち抜き加工した正極端子を兼ねるケース、2はステンレス(SUS316)鋼板を打ち抜き加工した負極端子を

兼ねる封口板であり、その内壁には負極3が当接されている。5は有機電解液を含浸したポリプロピレンからなるセパレーター、6は正極であり正極端子を兼ねるケース1の開口端部を内方へかしめ、ガasket4を介して負極端子を兼ねる封口板2の外周を締め付けることにより密閉封鎖している。

【0014】有機電解液にはエチレンカーボネートとエチルメチルスルホンとを体積比1:1で混合した有機溶媒に、六フッ化リン酸リチウムを1モル/リットルの濃度で溶解させたものを用いた。電池には、上記電解液を約150 μ l注液した。

【0015】この電池寸法は直径20mm、高さ2mmである。そして、このように作成した電池を本発明電池(A)とした。

【0016】有機溶媒としてエチレンカーボネートとメチルプロピルスルホンとの混合物(体積比1:1)、スルホンとエチルメチルスルホンとの混合物(体積比1:1)およびスルホンとメチルプロピルスルホンとの混合物(体積比1:1)を用いたことは本実施例と同様の構成とした本発明の電池をそれぞれ(B)(C)および(D)とした。

【0017】さらに比較のために、有機溶媒としてエチレンカーボネートとエチルメチルカーボネートとの混合物(体積比1:1)、エチレンカーボネートと1,2-ジメトキシエタンとの混合物(体積比1:1)、スルホンとエチルメチルカーボネートとの混合物(体積比1:1)およびスルホンと1,2-ジメトキシエタンとの混合物(体積比1:1)を用いたことは、本発明の電池と同様の構成とした比較電池をそれぞれ(A)、(イ)、(ウ)および(エ)と呼ぶ。

【0018】次に、これらの電池を2.0mAの定電流で、端子電圧が4.2Vに至るまで充電して、同じく2.0mAの定電流で、端子電圧が3Vに達するまで放電する充放電サイクル寿命試験を10サイクルおこなった。充電状態で停止した後、85℃恒温槽中にて10日間貯蔵した。貯蔵後、貯蔵前と同様の条件で充放電を5サイクルおこない電池容量の確認をおこなった。各電池の貯蔵前(10サイクル目)および貯蔵後(5サイクル目)の放電容量を表1に示す。

【0019】

【表1】

	(A)	(B)	(C)	(D)
貯蔵前	27.9mAh	27.2mAh	27.8mAh	27.1mAh
貯蔵後	25.3mAh	26.1mAh	25.5mAh	25.8mAh

	(ア)	(イ)	(ウ)	(エ)
貯蔵前	28.3mAh	26.8mAh	27.9mAh	26.9mAh
貯蔵後	20.9mAh	14.0mAh	21.5mAh	15.1mAh

表1の結果から明かなように、貯蔵前の電池容量は電池の種類に関わりなく同程度であるが、貯蔵後の電池容量は比較電池(A)および(ウ)で約30%、比較電池(イ)および(エ)では、約50%劣化していた。本発明電池(A)、(B)、(C)および(D)は電池容量の低下は約10%以下と小さく、優れた貯蔵性を示すことがわかる。

【0020】なお、上記実施例では、非対称の非環状スルホンとしてエチルメチルスルホンおよびメチルプロピルスルホンを用いる場合を説明したが、化1中RおよびR'が各独立して、メチル、エチル、n-プロピル、イソプロピル、n-ブチル、sec-ブチル、イソブチル、t-ブチルから選ばれるアルキル基である非対称の非環状スルホンであれば同様の効果が得られる。

【0021】一例として、メチルイソプロピルスルホン、エチルプロピルスルホン、エチルイソプロピルスルホン、プロピルイソプロピルスルホン、ブチルメチルスルホン、ブチルエチルスルホンなどがあげられる。さらに上記実施例では正極活物質としてリチウムコバルト複合酸化物を用いる場合を説明したが、リチウムニッケル複合酸化物(LiNiO₂)、二硫化チタンをはじめとして二硫化マンガン、スピネル型リチウムマンガン酸化物(LiMn₂O₄)、五硫化バナジウムおよび三硫化モリブデンなどの種々のものを用いることができる。また、負極として黒鉛を用いたが、本発明の電解液を使用するにあたり、負極活物質は基本的に限定されず従来のリチウム電池に用いられている負極活物質、たとえば金属リチウム、リチウム合金などを用いることができる。また上記実施例では、二次電池への適用例を説明したが一次電池においても同様な効果が得られる。

【0022】また、溶質も基本的に限定されるものではない。たとえば、過塩素酸リチウム、六フッ化リン酸リチ

ウム、四フッ化ホウ酸リチウム、トリフルオロメタンスルホン酸リチウムなどの1種以上を用いることができる。

【0023】なお、前記の実施例に係る電池はいずれもコイン形電池であるが、円筒形、角形またはペーパー形電池に本発明を適用しても同様の効果が得られる。

【0024】

【発明の効果】 上述したごとく、負極と、正極と、溶媒と溶質とを主成分とする非水電解液とを備える電池において、前記溶媒が非対称の非環状スルホンを含有すること、この種電池の問題である貯蔵性能の低下を有効に抑制できるものであり、その工業的価値は極めて大であ

る。

【図面の簡単な説明】

【図1】 非水電解液二次電池の一例であるボタン電池の内部構造を示した図である。

【符号の説明】

- 1 電池ケース
- 2 封口板
- 3 負極
- 4 ガasket
- 5 セパレーター
- 6 正極

【図1】

